

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114532

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	
C 0 3 C 15/00		C 0 3 C 15/00	Z
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	
21/22	5 0 1	21/22	5 0 1 M
			5 0 1 G
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平8-281594	(71) 出願人	000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月4日	(72) 発明者	吉川 淳 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内
		(72) 発明者	竹田 隆二 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内
		(72) 発明者	有賀 昌二 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内
		(74) 代理人	弁理士 田辺 徹 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石英ガラス質半導体熱処理用治具の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水素雰囲気中での高温熱処理（水素アニール）に用いてもウェーハ汚染をうけない石英ガラス質半導体熱処理用治具の製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板であるSiウェーハを1100℃以上の温度で処理するための石英ガラス質熱処理用治具の製造方法において、石英ガラスの母材から石英ガラス質熱処理用治具製品を形成し、1100℃以上の温度で処理する前に、その石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部をフッ化水素酸溶液でエッチング処理することとを特徴とする石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板であるSiウェーハを1100℃以上の温度で処理するための石英ガラス質熱処理用治具の製造方法において、石英ガラスの母材から石英ガラス質熱処理用治具製品を形成し、1100℃以上の温度で処理する前に、その石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部をフッ化水素酸溶液でエッチング処理することとを特徴とする石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

【請求項2】 石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部の50μm以上をエッチング処理で除去することとを特徴とする請求項1に記載の石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

【請求項3】 1100℃以上の温度での熱処理が水素雰囲気中で行なわれることを特徴とする請求項1または2に記載の石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

【請求項4】 石英ガラス質熱処理用治具製品中の金属不純物であるFe、Cu、Cr、Niの各々が10ppb以下であり、かつ石英ガラス質熱処理用治具製品中の水素基(OH)の不純物濃度が100ppm以上でかつ1000ppm以下であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する分野】本発明は、炉芯管、ポート、保温筒等のような石英ガラス質熱処理用治具の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体ウェーハの熱処理装置に使用される炉芯管、保温筒、さらにはウェーハポート等の熱処理用治具の材料としては、石英ガラス、炭化珪素等が用いられている。特に石英ガラスは、高純度、加工のしやすさという点で優れており、熱処理用治具の材料として広く使用されている。

【0003】半導体基板(Siウェーハ)の熱処理は、成膜、拡散等の様々な目的があり、処理温度や処理ガスも様々である。

【0004】最近、Siウェーハを高温の水素雰囲気中で熱処理することにより、ウェーハ表層部の酸素濃度を低下させて高品質にする技術が注目されている。この水素雰囲気中での熱処理方法を抵抗加熱方式で実施する場合、炉芯管の材質は石英ガラスが用いられている。

【0005】半導体デバイスは、高集積化に伴い、高純度への要求が厳しくなっている。そして、熱処理工程における微量の金属不純物汚染が、問題になっている。熱処理工程における金属汚染は、ガスや炉部材の純度に起因することが多い。特に高温(1100℃以上)の熱処理になると、熱処理部材からの不純物の拡散が大きくなり、汚染量も増大する。

【0006】通常、半導体の製造に用いられる石英ガラ

ス製品は、天然水晶を原料として熔融法で製造しているため、精製純化を施しても、金属不純物は10~1000ppb程度混入しているのが普通である。たとえば、Feの汚染に関して言えば、100~1000ppbの濃度である。さらに、石英ガラスの母材から石英製品を加工する際に熱処理をするが、その熱処理の時に加工部品からの汚染が生じ、とくに石英ガラス製品の表層部の汚染が増す。

【0007】このガラス製品を用いて拡散、酸化等の熱処理を行ったとしても、通常の熱処理では大きな金属汚染問題にはならない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなガラス製品を用いて水素雰囲気下で1100℃以上の熱処理を行う場合においては、見逃せない大きな問題となってくる。

【0009】シリコンウェーハの表面のSi原子は結合していない手(ダングリングボンド)があるため、非常に活性的で反応しやすい状態にある。

【0010】そのため、シリコンウェーハの表面のSi原子は室温においても大気中の酸素と反応して、通常は10nm程度の自然酸化膜が付着している。Si表面の酸化膜は外部からの汚染に対してウェーハを保護する効果がある。

【0011】ところが、水素処理中のウェーハ表面は、水素ガスにより自然酸化膜がエッチングされるためにシリコン結晶面がむきだしになっている。そのため、シリコンウェーハの表面は非常に反応しやすい状態にあり、金属不純物とも容易に反応する。その結果、水素雰囲気での1100℃以上の熱処理中には、金属不純物がウェーハ内に取り込まれ易くなる。

【0012】さらに、水素雰囲気中で熱処理することにより、石英ガラス内部の不純物が拡散放出しやすくなる。つまり、水素ガスが石英ガラス中を容易に透過するため、石英ガラス中の不純物をろ過酸化する作用がある。

【0013】また、水素ガスは石英ガラスと反応してガラス表面をエッチングする働きもある。そのため、汚染度の高い石英ガラス表層部のエッチングによって、より不純物が炉内に放出されることになる。

【0014】石英ガラス中の金属不純物が熱処理の時に放出される量は、不純物濃度、雰囲気ガス等の他に、石英中に含まれるOH基濃度にも影響されることが文献により公知になっている。OH基濃度が高いほど不純物の放出が少ない。たとえば、M. Hill, D. Hellman及びM. Rother著『Solid State Technology』第49頁(1994年3月発行)を参照。

【0015】例えば、Fe濃度が200ppb、OH基濃度が100ppmの石英炉芯管を使用して水素アニールを行った場合、水素アニールウェーハは、局所的には

$1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$  (2ppb) 程度の汚染を受ける。それに対し、例えば酸化熱処理では水素アニールほどの汚染は受けず、 $1/10$ 以下程度の汚染を受けるだけである。

【0016】以上の現象により、石英ガラス製の炉芯管を用いてシリコンウェーハの熱処理を行う際、特に水素雰囲気中でアニールを行った場合は、石英ガラスから不純物が放出しやすく、ウェーハは汚染されやすいことになる。

【0017】本発明は、前述したウェーハ汚染の問題に鑑み、水素雰囲気中での高温熱処理（水素アニール）に用いてもウェーハ汚染をうけない石英ガラス質半導体熱処理用治具の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体基板であるシリコンウェーハを $1100^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理するための石英ガラス質熱処理用治具の製造方法において、石英ガラスの母材から石英ガラス質熱処理用治具製品を形成し、 $1100^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理する前に、その石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部をフッ化水素酸溶液でエッチング処理することを特徴とする石英ガラス質熱処理用治具の製造方法を要旨としている。

【0019】好ましくは、石英ガラスの母材として、四塩化珪素を気相反応させて製造した合成石英ガラスを使用する。また石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部の $50\mu\text{m}$ 以上をエッチング処理で除去して、石英ガラス質熱処理用治具製品中の金属不純物であるFe、Cu、Cr、Niの各々を10ppb以下にし、かつ石英ガラス質熱処理用治具製品中の水素基(OH)の不純物濃度を100ppm以上でかつ1000ppm以下にする。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明による石英ガラス質熱処理用治具は、主として水素雰囲気中での高温熱処理（水素アニール）に用いる炉芯管、ウェーハポート、保温筒等である。

【0021】本発明によれば、石英ガラス中の金属不純物(Fe、Cu、Cr、Ni)が10ppb以下で、か\*

\*つ水素基(OH<sup>-</sup>)の不純物濃度が100ppm以上かつ1000ppm以下である。石英ガラス中の金属不純物であるFe、Cu、Cr、Niの各々が10ppbを越えると、水素アニール熱処理されたウェーハ中の不純物汚染が無視できなくなる。また、水素基(OH<sup>-</sup>)の不純物濃度が1000ppmを越えると、石英ガラスの歪点の温度が下がり、 $1100^\circ\text{C}$ 以上の熱処理に耐えられなくなり形状が変形してしまう。水素基(OH<sup>-</sup>)の不純物濃度が100ppm未満であると、石英ガラス中の不純物が拡散しやすくなる。

【0022】この様な条件を満たすためには、たとえば四塩化珪素等を酸水素炎で気相反応させて製造する合成石英ガラスが石英ガラスの母材として望ましい。たとえばVAD法合成石英ガラス等があげられる。OH基は酸水素炎で反応あるいは溶解させることにより石英ガラス中に取り込まれる。

【0023】また表層部の石英加工汚染を除去するために、石英ガラス製品の表層部を $50\mu\text{m}$ 以上フッ化水素酸溶液等でエッチングすることが望ましい。 $50\mu\text{m}$ 未満では不純物の多い層が残留し、特に水素を用いた熱処理時に不純物の汚染が問題となる。従来、使用前あるいは使用後に石英ガラス質熱処理用治具製品の表面を洗浄するためにフッ化水素酸でエッチングする処理は行われていた。しかし、この処理はたかだか数 $\mu\text{m}$ をエッチングするのみであった。このような厚さでは通常の熱処理では問題にならないが、水素雰囲気中で熱処理を行う場合には問題が生じ得るのである。

【0024】

【実施例】金属不純物及びOH濃度の異なる石英ガラス材質で縦型抵抗加熱炉用の各種の炉芯管を制作した。それぞれの炉芯管を使用して、熱処理を行い、処理ウェーハの汚染度を比較した。熱処理の結果は、 $1200^\circ\text{C}$ 、1時間で、水素ガスの雰囲気とアルゴンガスの雰囲気とで比較した。表1に製作した炉芯管の純度(Fe、OH基)とウェーハ汚染度を示す。

【0025】

【表1】

石英炉芯管	石英純度		雰囲気ガスによるウェーハFe汚染 ( $\times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ )		炉芯管変形
	Fe(ppb)	OH基(ppm)	H <sub>2</sub>	Ar	
A	0.2	20	0.5	<0.1	変形なし
B	0.5	100	<0.1	<0.1	変形なし
C	0.5	1100	<0.1	<0.1	変形
D	50	10	5.6	0.2	変形なし
E	450	10	120	4.4	変形なし
F	15	200	3.4	1.5	変形なし
G	780	250	16	13	変形なし

表1においては、炉芯管A～Cは合成石英ガラスで製造した製品であり、炉芯管D～Gは天然石英を原料として※50

※製造した製品であり、そのうち、炉芯管D、Eは酸水素溶解法で製造した製品で、炉芯管F、Gは電気溶解法で

製造した製品である。従来はD～Gの炉芯管を使用していた。

【0026】A～Gの炉芯管は、全て、水素雰囲気での熱処理前に約50 $\mu$ mのエッチングを施している。

【0027】この結果より明らかなように、水素雰囲気での熱処理においては、炉芯管C、Dを使用した場合が最もFe汚染が少かった。ただし、炉芯管Dは高温処理によって変形を起こし、天板部がへこんでしまった。よって使用に耐えられるものではない。

【0028】水素ガスとアルゴンガスとの差もみられ \*10

\*る。水素ガス雰囲気の場合は、より高純度の石英部材が求められることがわかる。

【0029】次に、水素雰囲気での熱処理前の炉芯管のエッチング効果について説明する。エッチング処理の有無の両方の場合に、水素アニールを行い、金属汚染度を比較した。

【0030】表2に炉芯管Bのエッチング前後の表層分析値を示す。

【0031】

【表2】

(ppb)

表面からの深さ ( $\mu$ m)	エッチング前				エッチング後			
	Fe	Cr	Ni	Cu	Fe	Cr	Ni	Cu
0-30	50	23	45	55	3	0.1	0.5	9
30-60	12	2	14	34	1	0.1	0.2	5
60-90	2	0.1	0.2	8	0.5	0.1	0.2	5

表3に水素アニール後のウェーハ分析値を示す。

※【表3】

【0032】

※20

( $\times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>)

	Fe	Cr	Ni	Cu
エッチング無し	5.5	0.4	<0.7	3
エッチング有り	0.5	<0.3	<0.7	<0.2

エッチング処理することにより、表層部の金属汚染が取り除かれ、それにより水素アニールのウェーハ汚染量も減少している。

【0033】尚、表1及び表3のウェーハFe汚染度においては、シリコンバレー内の分析値であるが、表面汚染度で見ると、従来、 $10^{10} \sim 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>であったFe汚染が、本発明によれば、 $10^9$  ato★

★ms/cm<sup>2</sup> 以下まで低減している。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、金属汚染、たとえばFe、Ni、Cr、Cuの汚染全てが $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下である水素熱処理ウェーハを得ることができる。また、この水素雰囲気での熱処理したウェーハは、より高品質で、デバイス歩留の向上が見られる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年1月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 石英ガラス質半導体熱処理用治具の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板であるSiウェーハを1100℃以上の温度で処理するための石英ガラス質熱処理用治具の製造方法において、石英ガラスの母材から石英ガラス質熱処理用治具製品を形成し、1100℃以上の温

度で処理する前に、その石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部をフッ化水素酸溶液でエッチング処理することとを特徴とする石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

【請求項2】 石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部の50 $\mu$ m以上をエッチング処理で除去することとを特徴とする請求項1に記載の石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

【請求項3】 1100℃以上の温度での熱処理が水素雰囲気中で行なわれることを特徴とする請求項1または2に記載の石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

【請求項4】 石英ガラス質熱処理用治具製品中の金属不純物であるFe、Cu、Cr、Niの各々が10ppb以下であり、かつ石英ガラス質熱処理用治具製品中の水酸基(OH)の不純物濃度が100ppm以上でかつ

1000ppm以下であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の石英ガラス質熱処理用治具の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、炉芯管、ボート、保温筒等のような石英ガラス質熱処理用治具の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体ウェーハの熱処理装置に使用される炉芯管、保温筒、さらにはウェーハボート等の熱処理用治具の材料としては、石英ガラス、炭化珪素等が用いられている。特に石英ガラスは、高純度、加工のしやすさという点で優れており、熱処理用治具の材料として広く使用されている。

【0003】半導体基板（Siウェーハ）の熱処理は、成膜、拡散等の様々な目的があり、処理温度や処理ガスも様々である。

【0004】最近、Siウェーハを高温の水素雰囲気中で熱処理することにより、ウェーハ表層部の酸素濃度を低下させて高品質にする技術が注目されている。この水素雰囲気中での熱処理方法を抵抗加熱方式で実施する場合、炉芯管の材質は石英ガラスが用いられている。

【0005】半導体デバイスは、高集積化に伴い、高純度への要求が厳しくなっている。そして、熱処理工程における微量の金属不純物汚染が、問題になっている。熱処理工程における金属汚染は、ガスや炉部材の純度に起因することが多い。特に高温（1100℃以上）の熱処理になると、熱処理部材からの不純物の拡散が大きくなり、汚染量も増大する。

【0006】通常、半導体の製造に用いられる石英ガラス製品は、天然水晶を原料として溶融法で製造しているため、精製純化を施しても、金属不純物は10～1000ppb程度混入しているのが普通である。たとえば、Fe不純物は、100～1000ppb程度混入している。さらに、石英ガラスの母材から石英製品を加工する際に熱処理をするが、その熱処理の時に加工部品からの汚染が生じ、とくに石英ガラス製品の表層部の汚染が増す。

【0007】このガラス製品を用いて拡散、酸化等の熱処理を行ったとしても、通常の熱処理では大きな金属汚染問題にはならない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなガラス製品を用いて水素雰囲気下で1100℃以上の熱処理を行う場合においては、見逃せない大きな問題となってくる。

【0009】シリコンウェーハの表面のSi原子は結合していない手（ダングリングボンド）があるため、非常に活性的で反応しやすい状態にある。

【0010】そのため、シリコンウェーハの表面のSi原子は室温においても大気中の酸素と反応して、通常は10nm程度の自然酸化膜が付着している。Si表面の酸化膜は外部からの汚染に対してウェーハを保護する効果がある。

【0011】ところが、水素処理中のウェーハ表面は、水素ガスにより自然酸化膜がエッチングされるためにシリコン結晶面がむきだしになっている。そのため、シリコンウェーハの表面は非常に反応しやすい状態にあり、金属不純物とも容易に反応する。その結果、水素雰囲気での1100℃以上の熱処理中には、金属不純物がウェーハ内に取り込まれ易くなる。

【0012】さらに、水素雰囲気中で熱処理することにより、石英ガラス内部の不純物が拡散放出しやすくなる。つまり、水素ガスが石英ガラス中を容易に透過するため、石英ガラス中の不純物をろ過純化する作用がある。

【0013】また、水素ガスは石英ガラスと反応してガラス表面をエッチングする働きもある。そのため、汚染度の高い石英ガラス表層部のエッチングによって、より不純物が炉内に放出されることになる。

【0014】石英ガラス中の金属不純物が熱処理の時に放出される量は、不純物濃度、雰囲気ガス等の他に、石英中に含まれるOH基濃度にも影響されることが文献により公知になっている。OH基濃度が高いほど不純物の放出が少ない。たとえば、M. Hill, D. Hellman及びM. Rother著『Solid State Technology』第49頁（1994年3月発行）を参照。

【0015】例えば、Fe濃度が200ppb、OH基濃度が100ppmの石英炉芯管を使用して水素アニールを行った場合、水素アニールウェーハは、局所的には $1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>（2ppb）程度の汚染を受ける。それに対し、例えば酸化熱処理では水素アニールほどの汚染は受けず、1/10以下程度の汚染を受けるだけである。

【0016】以上の現象により、石英ガラス製の炉芯管を用いてシリコンウェーハの熱処理を行う際、特に水素雰囲気中でアニールを行った場合は、石英ガラスから不純物が放出しやすく、ウェーハは汚染されやすいことになる。

【0017】本発明は、前述したウェーハ汚染の問題に鑑み、水素雰囲気中での高温熱処理（水素アニール）に用いてもウェーハ汚染をうけない石英ガラス質半導体熱処理用治具の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体基板であるシリコンウェーハを1100℃以上の温度で処理するための石英ガラス質熱処理用治具の製造方法において、石英ガラスの母材から石英ガラス質熱処理用治具製

品を形成し、1100℃以上の温度で処理する前に、その石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部をフッ化水素酸溶液でエッチング処理することを特徴とする石英ガラス質熱処理用治具の製造方法を要旨としている。

【0019】好ましくは、石英ガラスの母材として、四塩化珪素を気相反応させて製造した合成石英ガラスを使用する。また石英ガラス質熱処理用治具製品の表層部の50μm以上をエッチング処理で除去して、石英ガラス質熱処理用治具製品中の金属不純物であるFe、Cu、Cr、Niの各々を10ppb以下にし、かつ石英ガラス質熱処理用治具製品中の水酸基(OH)の不純物濃度を100ppm以上でかつ1000ppm以下にする。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明による石英ガラス質熱処理用治具は、主として水素雰囲気中での高温熱処理(水素アニール)に用いる炉芯管、ウェーハポート、保温筒等である。

【0021】本発明によれば、石英ガラス中の金属不純物(Fe、Cu、Cr、Ni)が10ppb以下で、かつ水酸基(OH<sup>-</sup>)の不純物濃度が100ppm以上かつ1000ppm以下である。石英ガラス中の金属不純物であるFe、Cu、Cr、Niの各々が10ppbを越えると、水素アニール熱処理されたウェーハ中の不純物汚染が無視できなくなる。また、水酸基(OH<sup>-</sup>)の不純物濃度が1000ppmを越えると、石英ガラスの垂点の温度が下がり、1100℃以上の熱処理に耐えられなくなり形状が変形してしまう。水酸基(OH<sup>-</sup>)の不純物濃度が100ppm未満であると、石英ガラス中の不純物が拡散しやすくなる。

【0022】このような条件を満たすためには、たとえば四塩化珪素等を酸素酸で気相反応させて製造する合成石英ガラスが石英ガラスの母材として望ましい。たとえばVAD法合成石英ガラス等があげられる。OH基は酸素酸で反応あるいは溶解させることにより石英ガラス中に取り込まれる。

【0023】また表層部の石英加工汚染を除去するために、石英ガラス製品の表層部を50μm以上フッ化水素酸溶液等でエッチングすることが望ましい。50μm未満では不純物の多い層が残留し、特に水素を用いた熱処理時に不純物の汚染が問題となる。従来、使用前あるいは使用後に石英ガラス質熱処理用治具製品の表面を洗浄するためにフッ化水素酸でエッチングする処理は行われていた。しかし、この処理はたかだか数μmをエッチングするのみであった。このような厚さでは通常の熱処理では問題にならないが、水素雰囲気中で熱処理を行う場合には問題が生じ得るのである。

【0024】

【実施例】金属不純物及びOH濃度の異なる石英ガラス材質で縦型抵抗加熱炉用の各種の炉芯管を制作した。それぞれの炉芯管を使用して、熱処理を行い、処理ウェーハの汚染度を比較した。熱処理の結果は、1200℃、1時間で、水素ガスの雰囲気とアルゴンガスの雰囲気とで比較した。表1に製作した炉芯管の純度(Fe)OH基)とウェーハ汚染度を示す。

【0025】

【表1】

石英炉芯管	石英純度		雰囲気ガスによるウェーハFe汚染 ( $\times 10^{12}$ atoms/cm <sup>2</sup> )		炉芯管変形
	Fe(ppb)	OH基(ppm)	H <sub>2</sub>	Ar	
A	0.2	20	0.5	<0.1	変形なし
B	0.5	100	<0.1	<0.1	変形なし
C	0.5	1100	<0.1	<0.1	変形
D	50	10	5.6	0.2	変形なし
E	450	10	120	4.4	変形なし
F	15	200	3.4	1.5	変形なし
G	780	250	76	13	変形なし

表1においては、炉芯管A～Cは合成石英ガラスで製造した製品であり、炉芯管D～Gは天然石英を原料として製造した製品であり、そのうち、炉芯管D、Eは酸素酸溶融法で製造した製品で、炉芯管F、Gは電気溶融法で製造した製品である。従来はD～Gの炉芯管を使用していた。

【0026】A～Gの炉芯管は、全て、水素雰囲気での熱処理前に約50μmのエッチングを施している。

【0027】この結果より明らかなように、水素雰囲気での熱処理においては、炉芯管C、Dを使用した場合が最もFe汚染が少かった。ただし、炉芯管Dは高温処理

によって変形を起こし、天板部がへこんでしまった。よって使用に耐えられるものではない。

【0028】水素ガスとアルゴンガスとの差もみられる。水素ガス雰囲気の場合は、より高純度の石英部材が求められることがわかる。

【0029】次に、水素雰囲気での熱処理前の炉芯管のエッチング効果について説明する。エッチング処理の有無の両方の場合に、水素アニールを行い、金属汚染度を比較した。

【0030】表2に炉芯管Bのエッチング前後の表層分析値を示す。

【0031】

【表2】

(ppb)

表面からの深さ ( $\mu\text{m}$ )	エッチング前				エッチング後			
	Fe	Cr	Ni	Cu	Fe	Cr	Ni	Cu
0-30	50	23	45	55	3	0.1	0.5	9
30-60	12	2	14	34	1	0.1	0.2	5
60-90	2	0.1	0.2	8	0.5	0.1	0.2	5

表3に水素アニール後のウェーハ分析値を示す。

【表3】

【0032】

 $(\times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3)$ 

	Fe	Cr	Ni	Cu
エッチング無し	5.5	0.4	<0.7	3
エッチング有り	0.5	<0.3	<0.7	<0.2

エッチング処理することにより、表層部の金属汚染が取り除かれ、それにより水素アニールのウェーハ汚染量も減少している。

【0033】尚、表1及び表3のウェーハFe汚染度においては、シリコンバルク内の分析値であるが、表面汚染度で見ると、従来、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であったFe汚染が、本発明によれば、 $10^9 \text{ a}$

$\text{toms/cm}^2$ 以下まで低減している。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、金属汚染、たとえばFe、Ni、Cr、Cuの汚染全てが $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である水素熱処理ウェーハを得ることができる。また、この水素雰囲気熱処理したウェーハは、より高品質で、デバイス歩留の向上が見られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/31

21/324

識別記号

F1

H01L 21/31

21/324

E

Q

(72)発明者 生野 浩人

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミッ

クス株式会社開発研究所内